UEBER DAS

MUREXID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

FR. C. BEILSTEIN

AUS ST. PETERSBURG.

GÖTTINGEN 1858.

DRUCK DER DIETERICHSCHEN UNIV.-BUCHDRUCKEREI.

(W. FR. KAESTNER.)

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Das Murexid ist unstreitig das interessanteste Zersetzungsproduct der Harnsäure. Ausgezeichnet durch seine prachtvollen Farben — namentlich in Wasser gelöst — dieses selbst bei sehr grosser Verdünnung purpurroth zu färben — bildet es eine Hauptreaction auf die Harnsäure.

Scheele, der Entdecker der Harnsäure, war der Erste, welcher diesen Körper beobachtete. Er untersuchte die Harnsteine und behandelte sie unter Anderen mit Salpetersäure, wodurch er eine gelbe Lösung erhielt. Wurde diese auf die Haut gebracht, so erschienen nach einer halben Stunde rothe Flecken. Wurde die Lösung weiter eingedampft, so färbte sie sich blutroth, doch wurde sie schon durch einen Tropfen Salpetersäure wieder entfärbt. Metallsalze bewirkten in der Lösung verschiedenfarbige Niederschläge. So gab Eisenvitriol einen schwarzen, Kupfervitriol einen grünen, Silbersalze einen aschgrauen, Sublimat, Zink- und Bleisalze einen weissen Niederschlag. Auch das Kalkwasser bewirkte einen weissen Niederschlag. Alle Umstände deuten darauf hin, dass Scheele, die erst 1817 von Brugnatelli näher charakterisirte erythrische Säure in Lösung gehabt habe, da diese,

oder vielmehr die Alloxansäure, sich sehr ähnlich ebenso verhält. Scheele publicirte seine Untersuchung in den Acta academiae regiae suecicae, anni 1776. Sie wurde später abgedruckt in seinen: opuscula chemica et physica. Vol. II. pag. 73. Ann. 1789.

Fast um dieselbe Zeit wie Scheele und unabhängig von diesem unternahm auch Bergmann eine Untersuchung der Harnsteine. Er gelangte fast zu denselben Resultaten, bestätigte das Vorhandensein einer besonderen festen Säure in denselben und fand nur wenige Abweichungen, die er der verschiedenen Beschaffenheit der Materialien zuschreibt mit denen Jeder von ihnen gearbeitet hätte. So fand er z. B. einen geringen Kalkgehalt in den Harnsteinen der Scheele entgangen war u. s. w. Auch er bemerkte die rothe Färbung, die zuweilen in der salpetersauren Auflösung der Harnsteine entstand. Wurde letztere abgedampft, so hinterliess sie eine dicke, rothe Flüssigkeit. Die rothe Farbe wurde von allen Säuren zerstört und konnte auf keine Weise wieder hergestellt werden. Wurde die Lösung rasch eingedampft, so schäumte sie unter starker Gasentwickelung. Der Schaum war von röthlicher Farbe und wurde durch fortgesetztes Eindampfen zuletzt schwärzlich. Eine gründlichere Untersuchung dieser rothen Farbe finden wir bei ihm nicht. Seine Abhandlung ist abgedruckt in seinen: opuscula physica et chemica. vol. IV. 1787 pag. 387.

Diese Eigenschaft der Harnsäure mit Salpetersäure abgedampft einen rothen Fleck zu hinterlassen, wurde

von allen Chemikern, die das Verhalten der Harnsäure zur Salpetersäure studierten, bestätigt, und Pearson namentlich war es, der diese Erscheinung als besonders charakterisirend für die Harnsäure bezeichnete und darauf eine entscheidende Reaction derselben angab. Wir finden diese Bemerkung in seiner Untersuchung über die Harnsteine, welche er der königlichen Gesellschaft in London am 14. Decemb. 1797 vorlas [1]). Doch, wie auch bei Scheele und Bergmann, beschränken sich die uns hier interessirenden Beobachtungen der rothen Farbe blos auf die Entstehung derselben und einige Nebenumstände ohne diese einer gründlicheren Prüfung zu unterwerfen. Pearson hatte mit einer reinen Harnsäure gearbeitet, die er sich durch Auflösen von Harnsteinen in Natronlauge und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure bereitet hatte. Sie brauste selbst in der Kälte mit Salpetersäure stark auf und hinterliess damit abgedampft eine schwarze Masse mit nelkenfarbigem oder blutrothem Rande. Pearson, welcher die Harnsäure gemäss ihres Verhaltens nicht für eine Säure, sondern für einen thierischen Kalk (Oxyd) hielt, und deshalb vorschlug sie Harnkalk (uric oder ouric oxide) zu nennen, erkannte diese Röthung als das Merkwürdigste derselben und gab an, dass man sich auf die leichteste Art von der Gegenwart

---

1) S. chemische Annalen von Dr. L. v. Crell. 1798. I. Band p. 297, 384, 474, auch im allgemeinen Journal der Chemie von Dr. Al. N. Scherer Band I p. 48.

des thierischen Kalkes in irgend welchen Substanzen überzeugen könne, selbst bei einer sehr geringen Menge desselben, man brauche dazu nur einen gläsernen Kolben mit einem runden Boden oder ein anderes gläsernes Gefäss, eine Lampe und Salpetersäure.

Reinecke[1]) beschäftigte sich mit dem Verhalten der salpetersauren Lösung der Harnblasensteinsäure namentlich zur Temperatur. Er fand, dass Letztere von concentrirter Salpetersäure in der Kälte kaum, beim Erwärmen aber sehr leicht und vollständig gelöst werde. Die gesättigte Lösung hatte aber keine Spur jener Röthe, welche als charakteristische Eigenschaft der Verbindung der Harnsäure mit der Salpetersäure gelte. Wurde aber die Lösung in einer weissen Porzellanschale eingedampft, so entstand an den Wänden derselben, die vorher mit der Flüssigkeit benetzt gewesen waren, das schönste Roth, obgleich die übrige Lösung noch die anfängliche gelbbraune Farbe, ohne Spur von roth besass. Wurden aber einige Tropfen dieser Lösung an die heissen Wände gesprützt, so entstand an der Stelle des Tropfens ein rother Fleck. Als die Lösung bei mässiger Temperatur eingedampft wurde, blieb ein Rückstand von einer gleichmässigen schönen, rothen Farbe. Reinecke schliesst aus dieser Beobachtung, dass nicht die Lösung der Harnsäure in Salpetersäure die charakteristische rothe Farbe be-

---

1) Chemische Annalen von Dr. Lor. v. Crell 1800. II. Bd. pag. 12 u. 94.

sässe sondern, dass diese dem bis zu einem bestimmten Grade eingedampften Rückstand zukäme. Wurde dieser Rückstand weiter erhitzt, so verwandelte sich das schöne Roth in ein unangenehmes Braun. Wurde der rothe Rückstand schnell abgekühlt, so verlor er seine Farbe bis auf die letzte Spur, durch Erwärmen bis auf die vorige Temperatur konnte die Farbe wieder hergestellt werden und man könnte diese Erscheinung so oft wiederholen als man wollte. In einigen Fällen jedoch verschwand die Farbe nur unvollkommen und Reinecke vermuthet, dass dieses von der Temperatur abhinge. Er betrachtete nach diesem Verhalten die rothe Farbe als eine dreibestandtheilige Verbindung, und nicht als eine zweibestandtheilige, wie man vorher glaubte, indem sie nicht blos aus der Harnsäure und der Salpetersäure, sondern aus diesem und dem Wärmestoff gebildet würde.

W. Henry [1]) theilt in seiner Untersuchung über die Harnsäure mit, dass wenn man dieselbe in Salpetersäure löse und zur Trockne eindampfe ein fleischfarbener Rückstand zurückbleibe.

Im Jahre 1818 erschien endlich von Prout [2]) die

---

1) Annals of philosophy. 1813. Tome II. pag. 57.

2) Vorgelesen der königl. Gesellschaft in London am 11. Juni 1818. Dann angezeigt in Annales de Chimie et de Physique Tome VIII. Juin 1818 pag. 201, dann abgedruckt in Ann. d. Chim. Phys. Tome XI. 1819 p. 48 oder auch Journ für Chem. u. Physik von Dr. J. S. C. Schweigger Band XXIV. p. 308.

erste gründlichere Untersuchung über die Natur des rothen Farbstoffes. Prout fand, dass die Röthung von einer geringen Menge eines intensiv purpurn gefärbten Ammoniaksalzes herrühre. Es gelang ihm dieses Salz in grösseren Mengen und in schönen Krystallen zu erhalten. Er beschreibt Letztere als durchsichtig und intensiv granatroth. Zwei der grösseren entgegengesetzten Flächen sind glänzend grün wie gewisse Käfer (z. B. cetonia aurata), während die beiden übrigen dunkel-braunroth bei starker Beleuchtung aber schwach grün erscheinen. Er erhielt sie durch Auflösen der Harnsäure in verdünnter Salpetersäure, Neutralisiren der Auflösung mit Ammoniak und langsames Verdunsten derselben. Er betrachtete sie als aus Ammoniak und einer besonderen Säure zusammengesetzt. Durch doppelte Zersetzung stellte er aus der Lösung dieses Ammoniaksalzes die übrigen Salze dar, und da die meisten, namentlich die der Alkalien und alkalischen Erden, eine ebenso ausgezeichnete Purpurfarbe besassen, gab er der Säure auf Wollaston's Anrathen den Namen: *Purpursäure.*

Doch nicht allein durch Salpetersäure erhielt er diese aus der Harnsäure, auch durch Chlor und Jod. Er erwähnt, dass wenn Harnsäure längere Zeit mit Jod gekocht würde, so löse sich etwas Harnsäure auf und würde die Lösung dann mit Ammoniak versetzt und zur Trockne verdampft, so erhielte man viel purpursaures Ammoniak.

Die Purpursäure stellte Prout aus dem Ammoniak-

salz dar, indem er dieses so lange mit Kalilauge kochte bis die Lösung farblos wurde, worauf er sie langsam in verdünnte Schwefelsäure goss. Er erhielt so ein meist feines schwachgelbliches oder milchweisses Pulver, welches unter der Loupe betrachtet perlmutterartig erschien. Es war geruch- und geschmacklos, in Wasser wenig löslich, aus welcher Lösung es sich bei langsamer Ausscheidung in perlmutterartigen Schuppen absetzte. Die Säure wirkte nur schwach auf Lackmus, Prout schreibt dieses der geringen Löslichkeit derselben in Wasser zu. Sie löste sich unter Aufbrausen in concentrirter Salpetersäure auf. Beim Erwärmen mit einem Ueberschuss derselben wurde ein Theil der Säure zerstört und wenn man den Ueberschuss an Salpetersäure durch Abdampfen entfernte, so erhielt man viel purpursaures Ammoniak. Mit kohlensauren Alkalien erhitzt, lieferte sie Kohlensäure. Durch Verbrennen mit Kupferoxyd fand Prout die Zusammensetzung $C_2H_2NO_2$. Die analysirten Salze enthielten auf 2 Atom Säure 1 Atom Basis, doch schien es als ob die Purpursäure auch basische und saure sehr leicht lösliche Salze bilden könne. Prout vermuthet, dass die Purpursäure und ihre Verbindungen die Basis mehrerer thierischer- und Pflanzen-Farben bilde: so scheine der ziegelrothe Niederschlag im Urin bei Fieberkranken von purpursaurem Ammoniak und zufälligerweise auch von purpursaurem Natron herzurühren.

Um dieselbe Zeit erhielt Brugnatelli [1]) ebenfalls

1) Giornale di Fisica etc. decade seconda I. p. 117 oder

eine Säure durch Behandlung der Harnsäure mit Salpetersäure. Seine Säure zeigte aber grosse Verschiedenheiten von der Prout's.

Vauquelin [1]) beschäftigte sich deshalb längere Zeit mit diesem Gegenstande. Er erhielt aber zweierlei Säuren die in ihrem Verhalten mehrere Abweichungen zeigten. Die eine war gefärbt und bildete mit Bleioxyd ein unlösliches Salz, während die andere, weiss und mit Bleioxyd ein lösliches Salz bildete. Beide Säuren wichen in ihren Eigenschaften sehr von denen des Brugnatelli und Prout ab und Vauquelin vermuthete, dass diese Chemiker nur unreine Säure hatten. Trotzdem glaubte er, dass beide eigentlich nur eine Säure wären, deren Eigenschaften durch eine färbende Materie modificirt würden. Diese Materie entstände neben der Harnsäure durch Einwirkung der angewandten Reagentien und wäre kein wesentlicher Bestandtheil der Säure da die Farbe zerstört werden könne, ohne dass die Sättigungscapacität vermindert würde, was doch jedenfalls eintreten müsste, wenn sie mit der Säure fest verbunden wäre. Daher meint Vauquelin, dass der Name „Purpursäure" ein unpassender sei und schlägt vor die Säure: überoxygenirte

---

Annales de Chimie et de Physique. Tome VIII. 1818 pag. 201.

2) Vorläufige Notiz: Journal de phys. de Chim. d'hist. nat. Tome 88. 1819 pag. 458. Die Abhandlung selbst: Mémoires du Muséum d'histoire naturelle Tome VII. 1821. pag. 253.

Harnsäure (acide urique suroxygéné) zu nennen. Die Analyse des weissen und rothen Bleisalzes liessen jedoch Manches in Ungewissheit. So hätte die weisse Säure, welche mehr Bleioxyd sättigte als die rothe, mehr Sauerstoff enthalten müssen und doch zeigte die Analyse das Entgegengesetzte.

Vauquelin stellte seine Säure dar indem er einen Theil Harnsäure in zwei Theile Salpetersäure von 34, die mit zwei Theilen Wasser verdünnt war, bei gelinder Wärme auflöste. Die Lösung wurde mit Kalkmilch versetzt, wodurch sie eine schöne und intensiv rothe Farbe annahm. So wie die Säure gesättigt war, schied sich ein weisser krystallinischer und glänzender Niederschlag ab. Dieser war basisch-purpursaurer Kalk. Durch Auflösen desselben in der 24fachen Wassermenge und Zersetzen mit Oxalsäure wurde die Purpursäure rein erhalten. Sie war dann weiss, hatte einen der Oxalsäure ähnlichen sehr sauren Geschmack, war sehr leicht in Wasser löslich, krystallisirte nur schwierig und sättigte die Alkalien vollständig, dabei farblose Salze bildend. Durch Sättigen mit Ammoniak stellte Vauquelin daraus das purpursaure Ammoniak dar. Die bei Sonnenwärme verdunstete Lösung hinterliess sauer reagirende Krystalle, weil diese einen Theil des Ammoniak dabei verloren hatten. Durch Auflösen von einem Theil Harnsäure in zwei Theilen Salpetersäure von 33°, Sättigen mit Ammoniak wurde ebenfalls das purpursaure Ammoniak erhalten. Aus einer schwachsauren Lösung krystallisirt erschien es gems-

farben und nur wenig in Wasser löslich. An der Luft färbte es sich aber purpurn und schien dann im Wasser löslicher zu werden. Vauquelin schreibt dieses Rothwerden der Wirkung der Luft zu und nicht wie Prout den Ammoniakdämpfen der Atmosphäre, indem das purpursaure Ammoniak selbst in verschlossenen Gefässen die rothe Farbe annahm. Aus einer neutralen Lösung krystallisirt, stimmte es in seinen Eigenschaften völlig mit dem vom Prout dargestellten Salze überein.

Die färbende Materie, die nach Vauquelin die Eigenschaften der reinen Purpursäure modificirt, erhielt er aus der bei der Bereitung des purpursauren Kalkes hinterbliebenen rothen Flüssigkeit. Diese wurde zur Trockne verdampft, der salpetersaure Kalk in Alkohol gelöst, wobei eine so intensiv roth gefärbte Materie hinterblieb, dass sie beinahe schwarz erschien. Durch Behandeln mit Wasser löste sich Letztere auf, während ein Kalksalz zurückblieb, welches demjenigen sehr ähnlich schien, das sich aus der salpetersauren Lösung der Harnsäure absetzt, wenn Erstere mit Kalk gesättigt wird. Die färbende Materie wurde getrocknet und sie löste sich dann in einer Lösung von kohlensaurem Kali beim Erwärmen vollständig auf, die Lösung war intensiv braunroth, etwas kohlensaurer Kalk und unzersetzter purpursaurer Kalk waren dabei zurückgeblieben. Durch Neutralisiren mit Essigsäure, Verdampfen zur Trockne und Ausziehen des essigsauren Kalkes mit Alkohol von 33°, blieb eine schwarze

und glänzende Masse zurück, die sich in Wasser vollständig und mit intensiver Farbe löste. Die Lösung fällte das essigsaure Bleioxyd gelblich, Schwefelsäure und Oxalsäure bewirkten flockige, braunrothe Niederschläge. Da Vauquelin die färbende Materie offenbar nicht rein hatte, so konnte er nicht entscheiden, ob diese eine Säure war oder nicht. Prout hatte ihm etwas von seiner Purpursäure geschickt. Sie war schwach rosenroth, und da sie mit Kali einen starken Ammoniakgeruch entwickelte, so hielt sie Vauquelin für saures purpursaures Ammoniak.

Durch Lassaigne's [1]) Beobachtung schien sich Vauquelin's Ansicht zu bestätigen. Er brachte in den Kreis einer galvanischen Säule zwei durch befeuchtete Asbestfäden mit einander verbundene kleine Glasröhren. Der Platindraht des — Pols tauchte in das mit der schwachen Auflösung des gefärbten purpursauren Ammoniaks angefüllte Glas, während der + Pol in's andere — destillirtes Wasser enthaltende Glas tauchte. Nach mehrstündiger Einwirkung war die am + Pol befindliche Flüssigkeit stark sauer geworden, ohne gefärbt zu sein, während die am — Pol befindliche alkalisch und stärker gefärbt erschien. Die saure Flüssigkeit am + Pol wurde im Vacuo über Schwefelsäure concentrirt und mit Ammoniak gesättigt, wodurch ein Salz erhalten wurde, welches alle Eigenschaften des Vauquelin'schen Salzes zeigte.

1) Annales de chimie et de physique Tome XXII. 1823. pag. 334.

Auch Quesneville [1]) bestätigte Vauquelin's Beobachtungen. Er bewerkstelligte die Auflösung der Harnsäure in einem sorgfältig mit Eis kalt gehaltenen Kolben. Auf ein Theil Harnsäure nahm er zwei Theile Salpetersäure (von 34° Beaumé) die mit zwei Theile Wasser verdünnt waren. Nach vollendeter Lösung sättigte er mit Ammoniak und fällte mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, wodurch er einen prächtig rosenrothen Niederschlag erhielt, den er mit vielem kalten Wasser auswusch. Er wurde dann in destillirtem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. In dem Maasse, als sich die Purpursäure abschied, nahm die Flüssigkeit eine sehr schöne Rosenfarbe an, die sich erhielt, so lange kein Ueberschuss an Schwefelwasserstoff vorhanden war. Handelte es sich also darum, die Purpursäure mit ihrem Farbstoff zu erhalten, so musste das Einleiten von Schwefelwassersoff rechtzeitig unterbrochen werden. Man erhielt dann eine in Alkohol nur wenig lösliche Säure von rosenrother Farbe. Durch Erhitzen wurde sie intensiv roth, beim Erkalten aber wieder blass rosenroth. Wollte man die Purpursäure weiss haben, so musste das Einleiten von Schwefelwasserstoff lange genug fortgesetzt werden. Man filtrirte dann von Schwefelblei ab und dampfte ein und erhielt so eine in Alkohol löslichere Säure die alle Eigenschaften der von Vauquelin erhaltenen zeigte. Das daraus dargestellte

1) Journal de chimie medicale. Ann. IV. pag. 225.

Ammoniaksalz war weiss, schmolz bei gelinder Wärme und machte dann wie Fett, Flecke auf Papier.

Diesen Meinungen trat nun Fr. Kodweiss [1]) entgegen, der Prout's Ansichten vertheidigte. Er stellte das purpursaure Ammoniak dar, indem er ein Theil Harnsäure mit 10 Theilen Wasser zum Kochen erhitzte und dann tropfenweise so lange mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure zusetzte als noch Aufbrausen erfolgte. Er unterbrach die Operation als nur noch ein geringer Theil Harnsäure unzersetzt blieb, filtrirte dann und dampfte das Filtrat so lange ein, bis dieses dem Gewichte nach nur noch achtmal so viel betrug als die angewandte Harnsäure wog. Auf Ammoniakzusatz schieden sich aus der dunkelrothen, dicklichen Flüssigkeit während des Erkaltens büschelförmig vereinigte, glänzende, goldgrüne Krystalle aus. Kodweiss analysirte Letztere durch Verbrennen mit Kupferoxyd und fand für die bei 100° getrockneten Krystalle die Zusammensetzung: $C_{10}N_4H_4O_4$. Versuche das Atomgewicht der Purpursäure aus dem Silber- oder Bleisalze zu bestimmen führten zu keinem günstigen Resultate da die dargestellten Salze immer Ammoniakhaltig waren. Die Zusammensetzung der Purpursäure - erhalten durch Zersetzen des purpursauren Ammoniaks mit Salz- oder Schwefelsäure, fand Kodweiss zu $C_{18}N_6H_6O_{12}$ und bestimmte so das

1) Poggendorff's Annal. der Phys. u. Chem. Bd. XIX. 1830. pag. 1.

Atomgewicht derselben aus dem Barytsalze zu 294,4. Aber es fand keine stöchiometrische Uebereinstimmung zwischen der Purpursäure und dem purpursaurem Ammoniak statt — indem zwar

$$C_{10}H_4N_4O_4 + 2HO - NH_3 = C_{10}H_3N_3O_6$$

also sehr nahe die Zusammensetzung der Purpursäure herauskam, so war es doch unwahrscheinlich, dass die Purpursäure, indem sie sich mit Ammoniak verbindet, zwei Atome Wasser ausscheidet. Den Grund dieser Anomalie schreibt Kodweiss nicht der Analyse zu, da diese mit grosser Genauigkeit ausgeführt war.

Er vermuthete, dass das purpursaure Ammoniak zusammengesetzt wäre aus cyaniger Säure und einem Kohlenwasserstoff und dass die Purpursäure eine Verbindung dieses cyanigsauren Kohlenwasserstoffes mit einer Säure wäre — durch die Zersetzung eines Theiles jenes Körpers erzeugt — welche auf ein Atom Stickstoff — vier Atom Kohlenstoff enthalten müsste.

Er erhielt durch Auflösen von Purpursäure in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen rhomboedrische Krystalle einer Verbindung von Purpursäure mit Salpetersäure. Diese zeigte alle Eigenschaften der erythrischen Säure Brugnatelli's. Quesneville's Darstellung der rothen und weissen Purpursäure erklärte Kodweiss folgendermassen: der aus der salpetersauren Auflösung der Harnsäure mit Bleiessig erhaltene Niederschlag ist immer weiss, wenn die Auflösung in der Kälte geschah, bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure tritt aber Erhitzung ein und der Nieder-

schlag ist roth, indem etwas purpursaures Bleioxyd-Ammoniak mit niedergefallen ist. Da der weisse Niederschlag immer etwas basisch-salpetersaures Bleioxyd enthält, so erhält man nach dem Zersetzen desselben durch Schwefelwasserstoff beim Abdampfen Krystalle von salpetersaurer Purpursäure. Da Quesneville's Niederschlag roth war, so enthielt er also noch Ammoniak und bei Unterbrechung der Schwefelwasserstoffeinwirkung musste neben salpetersaurer Purpursäure auch noch purpursaures Ammoniak entstehen. Durch weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde dieses im Schwefelammonium und Purpursäure zersetzt und deshalb konnte dann keine rothe Säure mehr entstehen. Durch Behandeln von Purpursäure oder salpetersaurer Purpursäure mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure erhielt Kodweiss rhomboedrische Krystalle die er als eine Verbindung von Oxalsäure mit Purpursäure betrachtete. Dieselben erhielt er auch — aber in sechsseitigen Säulen als er Purpursäure in mit etwas Salpetersäure versetzter Oxalsäure durch Kochen auflöste. Sie zeigten alle Eigenschaften der Vauquelin'schen Purpursäure, die Letzterer durch Zersetzen seines purpursauren Kalkes mit Oxalsäure erhalten hatte. Brugnatelli hat seine Säure ausser durch Salpetersäure auch durch Einwirkung der Oxalsäure auf Harnsäure erhalten. Da nun Kodweiss fand, dass Salpetersäurefreie Oxalsäure die Purpursäure nicht löse, so vermuthete er, dass Brugnatelli's Oxalsäure salpetersäurehaltig war.

Im Jahre 1838 endlich publicirten Liebig und Wöhler [1]) ihre classischen „Untersuchungen über die Natur der Harnsäure.“ Diese grossen Forscher zeigten, dass die Harnsäure eine sehr grosse Anzahl Zersetzungsproducte liefere, dass die meisten dieser sehr unbeständig seien und sich leicht wieder weiter zersetzen. Sie stützten ihre Ansichten durch genaue analytische Belege und verbreiteten so Licht über ein bis dahin fast ganz in Dunkel gehülltes Kapitel der Chemie. Sie zeigten, dass bei Einwirkung einer concentrirten Salpetersäure von bestimmtem Gehalt und in der Kälte sich allerdings nur ein Zersetzungsproduct bilde das sie *Alloxan* nannten und welches identisch ist mit der von Brugnatelli dargestellten erythrischen Säure. Aber bei Anwendung einer verdünnten Salpetersäure erhält man je nach dem Grade der Concentration und der Temperatur verschiedene Zersetzungsproducte, deren Erscheinen man durchaus nicht in der Gewalt hat. Da nun Vauquelin und die übrigen Chemiker sich zu ihren Fällungen hauptsächlich einer solchen Lösung bedienten und überdies die wenigen analytischen Belege auf unsichern Methoden beruhten, so sieht man ein, wie leicht sie in zahlreiche Widersprüche verfallen konnten.

Liebig und Wöhler beschäftigten sich auch ausführlich mit der Untersuchung des von Prout dargestellten purpursauren Ammoniaks. Sie fanden seine

---

1) Annalen der Pharmacie von F. Wöhler u. J. Liebig. Bd. XXVI. 1838. pag. 241.

Zusammensetzung zu $C_{12} H_6 N_5 O_8$, bemerkten aber, dass es mehrere Formeln gäbe, welche das durchaus anomale Verhalten desselben bei der Zersetzung durch Säuren oder Alkalien erklären, Sie gaben der obigen den Vorzug, da sie unmittelbar aus ihren Analysen abgeleitet ist. Bei der Zersetzung des purpursauren Ammoniakes traten nicht weniger als fünf Producte auf, die sich durch die angewandten Reagentien wieder weiter zersetzten und Veranlassung zur Entstehung neuer Zersetzungsproducte gaben. Sie bemerkten, dass das purpursaure Ammoniak kein gewöhnliches Ammoniaksalz sei, sondern sich mehr als ein Amid verhalte, aber als ein solches von dem bis jetzt kein Analogon existire und nannten es deshalb *Murexid*. Sie zeigten, dass der aus dem Murexid durch Zerlegung mit Säuren erhaltene und von Prout als Purpursäure bezeichnete Körper keine Säure sei, indem er sich in Alkalien zwar löse, aber ohne dieselbe zu neutralisiren und ohne gefärbte Lösungen zu bilden. Sie fanden ihn zusammengesetzt aus $C_6 N_2 H_4 O_5$ und nannten ihn *Murexan*. Wegen der zahlreichen Zersetzungsproducte vermutheten Liebig und Wöhler, das Murexid wäre kein einfaches Amid, sondern eine Verbindung von mehreren, doch fanden sie, dass dasselbe einige Aehnlichkeit mit dem thionursauren Ammoniak habe, insofern dieses bei seiner Zersetzung durch Säuren nichts weniger als sieben Producte liefere und seine Säure ebenso wie die des Murexids im freien Zustande sich leicht zerlege.

Gerhard benutzte in Folge dieses das Verhalten des Murexids als Beispiel in seiner Abhandlung: „Sur la constitution des sels organiques à acides complexes et leurs rapports avec les sels ammoniacaux“ [1]), indem er zu zeigen suchte, wie die Substitution einfacher Körper durch zusammengesetzte, das Studium der merkwürdigen Zersetzungsproducte der Harnsäure erleichtere. — Das Murexid entstehe durch Einwirkung des Alloxans auf Uramil bei Gegenwart von Ammoniak. Ein Atom Uramil nimmt ein Atom Sauerstoff vom Alloxan auf und bildet ein Atom Wasser, während der Rest der Gruppe vereinigt bleibt:

$$\underbrace{C_{16}N_4H_8O_{20}}_{\text{Alloxan}} + \underbrace{C_8N_3H_5O_5}_{\text{Uramil}} = C_8N_3H_4(C_{16}N_4H_8O_{19})O_4 + HO$$

Aber auf diese Gruppe wirkten drei Atome Ammoniak ein und indem sich neun Atome Wasser bilden, während der Stickstoff mit der obigen Substanz verbunden bleibt, entsteht Murexid:

$$C_8N_3H_4(C_{16}N_4H_8O_{19})O_6 + 3NH_3 =$$
$$C_8N_5H_4(C_{16}N_4H_8O_{10}(N_3))O_6 + 9HO.$$

Bald darauf erschien eine Untersuchung von Fritzsche [2]) über die purpursauren Salze. Er analysirte nicht nur das Murexid, sondern auch die andern, theil-

---

1) Annales de Chim. et de Phys. Tome 72. 1839. p. 211.

2) Vorläufige Notiz: Bullétin scientifique de l'acad. des sciences de St. Petersbourg. Tome V pag. 108. Lu le 23. Nov. 1838. Die Abhandlung selbst: Bulletin etc. Tome V pag. 161. Lu le 11. Janv. 1839.

weise schon von Prout dargestellten purpursauren Salze. Er fand, dass das Murexid in der That ein Ammoniaksalz sei, und zwar das einer Säure, welche, gleichwie die unterschweflige Säure nur in Verbindung mit Basen bekannt sei. Die Zusammensetzung dieser Säure ergab sich zu $C_{16}N_5H_4O_{10}HO$ aus der Analyse des Silbersalzes, doch auch die Analyse des Kali - und Barytsalzes zeigten, dass in ihnen eine Säure von der obigen Zusammensetzung enthalten sei. Ein Umstand blieb dabei jedoch noch räthselhaft. Die Zusammensetzung des Kali - und Ammoniaksalzes bedingten die Annahme von einen Atom Wasser in Silbersalz, doch ging selbst beim Trocknen bis 250° kein Wasser fort. Diese Erscheinung ist um so merkwürdiger, als die Silbersalze in der Regel wasserfrei zu sein pflegen. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten purpursauren Ammoniaks war $C_{16}N_6H_8O_{11}$, die des trocknen purpursauren Kalis: $C_{16}N_5H_4KO_{11}$, die des Silbersalzes: $C_{16}N_5H_5AgO_{12}$. Wollte man nun das Silbersalz wasserfrei nehmen, so hätte man $C_{16}N_5H_5O_{11}.AgO$ und das Ammoniaksalz wäre demnach $C_{16}N_5H_5O_{11}.NH_3$. Da aber das Ammoniaksalz wahrscheinlicher NH_4O enthält, das bei 300° getrocknete Kalisalz überdies aus $C_{16}N_5H_4O_{10}.KO$ zusammengesetzt ist, so ergab sich für die Zusammensetzung der Purpursäure $C_{16}N_5H_4O_{10} + HO$ und im Silbersalz musste ein Atom chemisch gebundenes Wasser angenommen werden, so dass dessen Zusammensetzung ausgedrückt wird durch $C_{16}N_5H_4O_{10}.AgO + HO$

Gegen diese Ansicht, hob Liebig [1]) hervor, spreche seine Entstehung aus einem Körper, der kein Ammoniak enthält, ohne Zuthun von Ammoniak, nämlich aus Uramil und Silber- oder Quecksilberoxyd, ferner, dass es durch Schwefelwasserstoff zersetzt werde ohne dass sich unter den Zersetzungsproducten Schwefelammonium nachweisen liesse, ferner müsse Fritzsche annehmen, dass aus einem wasserfreien Ammoniaksalz ein wasserhaltiges Silbersalz wäre. Liebig bemerkte jedoch noch, dass er und Wöhler vor der Publication ihrer Arbeit an Chevreul dieselbe Formel mitgetheilt hätten zu der Fritzsche gekommen wäre, und sie hätten der andern Formel deshalb den Vorzug gegeben, weil sie Licht über die Entstehungsweise des Körpers darbot.

Diese widersprechenden Resultate über das purpursaure Ammoniak und verwandte Verbindungen, forderten L. Gmelin [2]) auf, sie mit einander und mit seiner Kerntheorie in Einklang zu bringen und Formeln für die Verbindungen aufzufinden, die von den Analysen jener ausgezeichneten Forscher möglichst wenig abwichen und durch welche die Umwandlungen jener Verbindungen durch Gleichungen vollständig erklärt werden könnten. Aber die von ihm als die wahrscheinlichsten betrachteten Formeln erheischten, dass das Alloxantin sich mit dem Ammoniak vollständig zu

---

1) Annalen der Pharmacie Bnd. 33. 1840. p. 120.

2) s. dessen Handb. d. Chemie. 4. Aufl. 5. Bd. p. 320.

Murexid verbinde. Zwar hatten jene Chemiker schon die rothe Farbe bemerkt, die sich bildet, wenn Alloxantin mit Ammoniak zusammenkommt, aber Liebig und Wöhler, so wie Gregory[1]) geben namentlich an, dass zur reichlichen Bildung von Murexid viel Alloxan nöthig sei. Gmelin leitete deshalb trocknes Ammoniakgas über fein geriebenes und in einem Wasserbade auf 100° erhitztes Alloxantin. Es schied sich Wasser aus und die Masse verwandelte sich gänzlich in ein tiefbraunrothes Pulver von purpursaurem Ammoniak. Doch musste, um die Zersetzung vollständig zu machen, die Masse mehrere Mal herausgenommen und fein gerieben werden und das Ammoniakgas mehrere Stunden einwirken. Gmelin betrachtete den obigen Versuch als entscheidend und gab deshalb folgende Formeln: Alloxantin $= C_{16} N_4 H_4 O_{14} + 6HO$, Purpursäure: $C_{16} N_5 H_5 O_{12}$, Murexid $= C_{16} N_6 H_8 O_{12}$, Murexan $= C_{16} N_5 H_7 O_{12}$, indem er das Murexid nach Fritzsche's Vorgang als purpursaures Ammoniak betrachtete.

Viele Chemiker, worunter Gerhardt[2]) adoptirten obige Ansicht und obgleich die Constitution des Murexids durch Fritzsche's Untersuchung ziemlich entschieden war, so blieb dennoch die Frage über die Zusammensetzung und Constitution des Murexids unentschieden, da es an analytischen Beweisen der Gme-

1) Annalen der Chem. u. Pharmac. Bd. 33. pag. 334.

2) dessen Traité de chimie organ. Tome I. p. 519.

lin'schen Ansicht fehlte und überdiess Liebig's Einwürfe nicht beseitigt worden waren. Zu diesem Zwecke unternahm ich eine Untersuchung der in Rede stehenden Körper, und die Bogen, die ich hiermit der hohen philosophischen Facultät vorzulegen die Ehre habe, enthalten die von mir gewonnenen Resultate. Ich führte diese Arbeit im Laboratorium des Herrn Obermedicinalrath Wöhler aus und ich benutze die Gelegenheit, um ihm für die aufopfernde Unterstützung, die er mir während derselben zu Theil werden liess, hiermit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Darstellung des Murexids.

Die Darstellung des Murexids hat in der Regel einige Schwierigkeiten. Als eine der besten Methoden zur Darstellung desselben fand ich die aus Uramil mit Quecksilberoxyd, sie ist schon von Liebig und Wöhler angegeben und besteht darin, dass man 4 Theile Uramil und 3 Theile Quecksilberoxyd (Liebig und Wöhler nehmen gleiche Theile, es ist aber vortheilhafter obiges Verhältniss anzuwenden) mit 30 bis 40 Theilen Wasser und einigen Tropfen Ammoniak in einer Schale langsam zum Sieden erhitzt, kochend heiss filtrirt und die Flüssigkeit erkalten lässt, wobei das meiste Murexid daraus anschiesst, die Mutterlauge liefert auf Zusatz von kohlensaurem Ammoniak noch mehr davon. Das in der Schale Zurückbleibende wird wieder mit Wasser und einigen Tropfen Ammoniak versetzt und

dann wie oben behandelt, und so fortgefahren bis man nur eine schwach gefärbte Lösung erhält. Sollte dabei noch unzersetztes Uramil vorhanden sein, so kann man es mit frischem Quecksilberoxyd versetzen und wie oben verfahren. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass man einen Ueberschuss an Quecksilberoxyd vermeiden muss, indem der geringste Ueberschuss desselben alles gebildete Murexid zerstört. Zum Auswaschen des Murexids wendet man am besten, wie auch schon Liebig und Wöhler angegeben haben, zuerst kohlensaures Ammoniak an, da das Murexid fast ganz unlöslich darin ist, dann wäscht man mit HO aus. Das zu meinen Analysen dienende Murexid habe ich mir auf diese Weise dargestellt, ich erhielt stets ein reines und von Uramil völlig freies Präparat, ich wandte dabei die Vorsicht an, die Flüssigkeit nicht eher zu filtriren, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden war. Diese Methode scheint mir eine der sichersten und hat nur den Nachtheil, dass sie das nur auf Umwegen darstellbare Uramil erfordert. Eine einfachere ebenfalls in der Regel gelingende Methode ist folgende, schon von Liebig und Wöhler angegebene und von Gregory verbesserte Methode.

Gregory[1]) löst 4 Theile Alloxantin und 7 Theile 8fachgewässertes Alloxan in 240 Theilen Wasser auf und fügt dazu 80 Theile einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak.

---

1) Annalen der Pharmacie, Band 33, pag. 334.

Liebig [1]) löst 1 Theil Alloxantin und 2,7 Theile 8fachgewässertes Alloxan in kochendem Wasser auf und neutralisirt die auf 70° erkaltete Lösung mit kohlensaurem Ammoniak. Letzteres muss schnell hinzugefügt werden, damit kein rothes Pulver entstehe, auch ist ein Ueberschuss desselben zu vermeiden, da ein solcher die Bildung des Murexid hindere. Gmelin's schon Seite 23 mitgetheilte Bereitungsweise ist wohl die sicherste und die reichste Ausbeute liefernde, nur muss man das Ammoniak lange genug einwirken lassen und die Masse mehrmals feinreiben, da sonst leicht ein Theil des Alloxantins unzersetzt bleibt, der dann vermöge seiner Schwerlöslichkeit sich nur sehr schwer vom gebildeten Murexid trennen lässt. Nachdem die Einwirkung des Ammoniak beendigt ist, entfernt man durch einen Luftstrom alles Ammoniak, löst dann die Masse in möglichst wenig heissem Wasser auf und lässt sie zum Krystallisiren erkalten. Die Mutterlauge liefert dann noch mehr Krystalle.

Fritzsche gab an, zu einer dem Siedepunkte nahen Lösung von Alloxan allmälig tropfenweise kohlensaures Ammoniak zuzusetzen, bis die sich immer tiefer purpurn färbende Flüssigkeit schwach nach Ammoniak rieche und sie dann erkalten zu lassen. Offenbar war bei diesen Versuchen, wenn das Alloxan wirklich ganz rein war, ein Theil desselben in Alloxantin, wahrscheinlich durch das Kochen verwandelt, indem reines Alloxan mit Ammoniak durchaus kein Murexid erzeugt.

1) s. dessen Traité de chimie organique Tome I pag. 232.

Diese Methoden haben alle das Unangenehme an sich, dass sie das Murexid nicht direct aus Harnsäure, sondern nur auf Umwegen daraus liefern. Einfacher sind die nach denen man das Murexid direct aus der Harnsäure erhalten kann. Unter den verschiedenen Vorschriften ist Fritzsche's deshalb vorzuziehen, weil sie am raschesten zum Ziele führt. Man löst darnach Harnsäure in concentrirter nicht rauchender Salpetersäure, wie es von Liebig und Wöhler bei der Bereitung des Alloxans angegeben worden ist, stumpft während des Erhitzens den grossen Säureüberschuss so lange durch Ammoniak ab bis die Flüssigkeit schwach purpurroth geworden ist, erhitzt letztere dann, wobei sie ihre rothe Farbe verliert, so lange bis sie dunkle Zwiebelfarbe angenommen hat und tropft dann nahe am Siedepunkte, so lange kohlensaures Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit schwach nach Ammoniak riecht, man lässt sie dann erkalten und filtrirt den Niederschlag ab; die Mutterlauge liefert auf Zusatz von kohlensaurem Ammoniak noch mehr davon. Ich habe dieses Verfahren mehrere Male eingeschlagen und nie blieb die Bildung von Murexid aus.

Liebig und Wöhler's Vorschrift besteht darin, einen Theil Harnsäure in einer Schale mit 32 Theilen Wasser im Sieden zu erhalten und allmälig Salpetersäure von 1,425 spec. Gew., welche mit der doppelten Wassermenge verdünnt ist, hinzuzufügen, indem man jedesmal das heftige Aufbrausen abwartet. Man fährt mit dem Zusatz der Salpetersäure fort bis fast alle

Harnsäure gelöst ist, filtrirt und dampft ab bis die Flüssigkeit Zwiebelfarbe angenommen hat und bis Proben derselben mit Ammoniak nicht mehr Trübung und ein rothes Pulver geben, aber nicht so lange bis Proben mit Ammoniak einen gelben schleimigen Niederschlag geben, dann müsste man sie vor dem Ammoniakzusatz mit Schwefelwasserstoff behandeln. Man lässt dann die Flüssigkeit genau bis 70° erkalten und setzt so lange verdünntes Ammoniak hinzu bis sie schwach darnach riecht. Beim Erkalten krystallisirt das Murexid, es ist jedoch sehr oft mit Uramil gemengt, von dem es durch Auswaschen mit kaltem verdünntem Ammoniak befreit werden kann.

Diese Methoden würden nichts zu wünschen übrig lassen, wenn man das Erscheinen des Murexids ganz in seiner Gewalt hätte. Aber schon Liebig und Wöhler bemerkten, dass ihre Ausbeute nach dtesem Verfahren eine sehr verschiedene gewesen sei, ja manchmal blieb die Bildung des Murexids gänzlich aus, und es ist dieses leicht begreiflich, wenn man bedenkt, wie verschieden die Zersetzungsproducte der Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure, je nach dem Grade der Concentration und der Temperatur, sein können. So lange man also das Erscheinen des Alloxantins neben dem Alloxan im richtigen Verhältniss nicht in seiner Gewalt hat, kann es keine unfehlbare Vorschrift zur Darstellung des Murexids, unmittelbar aus der Harnsäure, geben.

Untersuchung des Murexids.

Nachdem ich mir nach der obigen Vorschrift aus Uramil und Quecksilberoxyd reines Murexid verschafft hatte, erschien es mir von Interesse zunächst seine Zusammensetzung zu erforschen, um zu sehen, welcher Formel es sich anpasse. Die früher angestellten Analysen hatten ergeben:

	Kodweiss			Liebig und Wöhler		Liebig[1])
	berechn.	gef. bei 100°		berechnet	gefunden	
C_{10}	39,49	38,96	C_{12}	34,26	34,08	34,4
N_4	36,84	36,34	N_5	33,06	32,90	31,8
H_4	2,63	2,70	H_6	2,79	3,00	3,0
O_4	21,04	22,00	O_8	29,89	30,02	30,8
	100,00	100,00		100,00	100,00	100,0

	Fritzsche			Gmelin	
	berechnet	gefunden		berechnet	
C_{16}	35,10	34,91	C_{16}	96	33,80
N_6	30,48	30,79	N_6	84	29,58
H_8	2,86	2,83	H_8	8	2,82
O_{11}	31,56	31,47	O_{12}	96	33,80
	100,00	100,00		284	100,00

Die Analyse von Liebig und Wöhler ist das Mittel aus einer grossen Anzahl von Verbrennungen. Vergleicht man die zusammengestellten Analysen, so ergiebt sich, dass sie (mit Ausnahme der Kodweiss'schen, der wahrscheinlich ein unreines Präparat hatte),

1) s. dessen Traité de Chimie organ. Tome I. pag. 231.

ein Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nur wenig von der Gmelin'schen Formel abweichen. Nur im Stickstoffgehalt findet sich bei Liebig und Wöhler eine beträchtliche, über 3% betragende Differenz. Diese ist bei Liebig geringer und bei Fritzsche am geringsten. Die von Liebig und Wöhler angewandte Methode der Analyse bestand in dem qualitativen Verfahren, sie bemerkten jedoch, dass es schwer hielte, ein von Stickoxyd völlig freies Gasgemenge zu erhalten. Fritzsche bestimmte den Stickstoff direct.

Ich unternahm die Bestimmung des Stickstoffes durch Glühen mit Natron-Kalk, indem ich der Mischung zur Verdünnung des Ammoniakgases etwas feingeriebenen und getrockneten Zucker zusetzte. Der gebildete Salmiak wurde als Platinsalmiak gewogen.

0,1448 Grm. Murexid bei 100° getrocknet, gaben 0,6997 Platinsalmiak.

Zur Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes, wandte ich Murexid von einer andern Bereitung an.

0,3254 Grm. bei 100° getrocknet, lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,0911 Grm. Wasser und 0,4081 Grm. Kohlensäure. Mithin haben wir für das bei 100° getrocknete Murexid.

	berechnet	gefunden
C_{16}	33,80	34,18
N_6	29,58	30,35
H_8	2,82	3,11
O_{12}	33,80	32,36
	100,00	100,00

Wie man sieht, stimmt meine Analyse sehr nahe mit der von Fritzsche gefundenen Zusammensetzung überein, so dass wohl jetzt über die wahre Zusammensetzung des Murexids kein Zweifel mehr sein kann. Meine Analyse stimmt im Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt besser mit der von Gmelin corrigirten Formel. Diese Correction der Fritzsche'schen Formel beruht blos in einem Atom Sauerstoff, welches Gmelin der Formel hinzufügte. Da bei den organischen Analysen der Sauerstoff in der Regel nur aus dem Verluste berechnet wird, so könnten also hier immer noch einige Zweifel obwalten, die nur durch eine directe Bestimmung des Sauerstoffes gehoben werden könnten. Doch lässt sich aus mehreren Gründen dieses eine Atom Sauerstoff rechtfertigen. Erstens kann nach dem Gesetz der paaren Atomzahl, der Sauerstoff nur in einer geraden Anzahl in einer Verbindung enthalten sein. Da nun die Annahme von blos 10 Atomen Sauerstoff zu sehr von den Ergebnissen der Analyse abweicht, so müssen im Murexid 12 Atome Sauerstoff enthalten sein, ferner ergiebt sich dieses auch aus der Zusammensetzung der übrigen purpursauren Salze, und drittens endlich nöthigen auch die Zersetzungen und Entstehungsweisen des Murexids, namentlich der Gmelin'sche Versuch (s. S. 23), zu einer solchen Annahme.

Das Murexid hat 2 Atome Krystallwasser, welche es aber, wie schon Kodweiss bemerkt, theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert. Eine Portion die ich etwa 14 Tage im Exsiccator über

Schwefelsäure hatte stehen lassen, hatte vollständig ihr Krystallwasser verloren.

Nachdem ich mir auf diese Weise Gewissheit über die Zusammensetzung des Murexids verschafft hatte, begann ich mich mit der Constitution desselben zu beschäftigen. Die Uebereinstimmung mit den Fritzsche'schen Resultaten liess mich vermuthen, dass das Murexid in der That ein Ammoniaksalz sei, eine Vermuthung, die ich durch die nachfolgende Untersuchung völlig bestätigt fand.

Wäre das Murexid ein Amid, so müsste es mit Wasser in einem Rohr eingeschlossen und längere Zeit erhitzt das correspondirende Ammoniaksalz liefern. Ein derartiger Versuch ist schon vor längerer Zeit von Wöhler ausgeführt worden. Es ergab aber, dass man auf diesem Wege zu keinem entscheidendem Resultate kommen könne, indem die entstandenen Zersetzungsproducte sich wieder weiter zersetzt hatten. Es blieb also nur zu untersuchen, in wieweit die übrigen purpursauren Salze, falls es solche wirklich giebt, mit der corrigirten Fritzsche'schen Formel übereinstimmten und wenn solches der Fall wäre, Liebig's Einwürfe zu widerlegen. Die von mir in dieser Absicht angestellten Versuche führten nun wirklich zur vollen Bestätigung der Fritzsche'schen Ansichten, so dass nun, wie ich glaube, auch kein Zweifel mehr über die *Constitution* des Murexids möglich sein kann.

Gegen die Ansicht eines amidartigen Körpers, spricht ferner noch folgender sehr einfacher und schon von

Gmelin hervorgehobene Versuch, den ich ebenfalls bestätigt gefunden habe. Uebergiesst man nämlich Murexid mit Kalilauge, so entwickelt es *schon in der Kälte*, Ammoniak, was bekanntlich die charakteristische Eigenschaft eines jeden Ammoniaksalzes ist, bei den Amiden aber erst beim Erwärmen erfolgt.

Da nun die Zusammensetzung des Murexids festgestellt ist, so lassen sich auch seine Bildungsweisen durch Gleichungen deutlich machen.

Was zunächst die Bildung des Murexids aus Uramil und Silber- oder Quecksilberoxyd anbetrifft, so ist diese ganz einfach folgendermassen

$$2C_8N_5H_5O_6 + 2O = C_{16}N_6H_8O_{12} + 2HO.$$

Liebig und Wöhler, erklären gemäss ihren Formeln den Vorgang durch

$$2C_8N_5H_5O_6 + 3O = C_{12}N_5H_6O_8 + C_4NHO_4 + 3HO$$

d. h. 2 Atome Uramil bilden mit 3 Atomen Sauerstoff: 1 Atom Murexid, 1 Atom Alloxansäure (oder $^1/_2$ Atom Alloxan) und 3 Atome Wasser. Die Flüssigkeit aus der sich das Murexid abgesetzt hatte, gab in der That die Reactionen des Alloxans oder der Alloxansäure, Liebig und Wöhler vermutheten deshalb das Freiwerden der Alloxansäure könne von störendem Einfluss auf die Bildung des Murexids sein, da dieses durch die freie Säure zerstört wird und fügten deshalb der Flüssigkeit Ammoniak zu, sie fanden, dass dadurch die Ausbeute an Murexid eine beträchtlich grössere war.

Die erstere Gleichung zeigt das Freiwerden der

Alloxansäure nicht an, und man ist um dieses zu erklären zu der Annahme genöthigt, das Freiwerden der Alloxansäure beruhe auf einer weitergehenden Oxydation, eine Annahme die sehr zulässig ist, wenn man bedenkt, dass der geringste Ueberschuss an Metalloxyd das gebildete Murexid augenblicklich zerstört. Während der Darstellung ist aber das gebildete Murexid immer eine Zeit lang mit dem überschüssigen Quecksilberoxyd in Berührung, so dass dadurch leicht ein Theil desselben zerstört werden kann. Wir haben dann

$$C_{16}N_6H_8O_{12} + 2O + 6HO = 2C_8H_7N_5O_{10}$$

oder nach Gmelin

$$C_8N_5H_5O_6 + 2O + 2HO = C_8H_7N_5O_{10}.$$

Derselbe meint auch, das Ammoniak äussere sich deshalb so wirksam, weil es vielleicht das Ueberschreiten der Oxydation erschwere. Ich glaube nun, dass das Ammoniak dabei den Nutzen haben kann, einen Theil des Uramil's zu lösen und auf diese Weise eine innigere Vermischung desselben mit dem Metalloxyd zu bewirken.

Für die Entstehung des Murexids aus dem Alloxan und Alloxantin bei Gegenwart von Ammoniak geben Liebig und Wöhler folgende Formel:

$$\underbrace{C_8N_2H_4O_{10}}_{\text{Alloxan}} + \underbrace{C_8N_2H_5O_{10}}_{\text{Alloxantin}} + 3NH_3 = \underbrace{C_{12}H_6N_5O_8}_{\text{Murexid}} + \underbrace{C_4N_2H_4O_4}_{\text{Alloxans.Am.}} + 8HO$$

Da aber dabei Uramil entsteht, Alloxantin mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen aber beim Kochen damit immer Uramil liefert, so erklärt Gmelin den Vorgang durch:

$$\underbrace{C_8N_3H_5O_6}_{\text{Uramil}} + \underbrace{C_8N_2H_2O_8}_{\text{Alloxan}} + NH_3 = \underbrace{C_{16}N_6H_8O_{12}}_{\text{Murexid}} + 2HO$$

Da nun Gmelin gezeigt hat, dass zur Hervorbringung des Murexids aus Alloxantin durchaus kein Alloxan nothwendig ist, so erklärt sich der Vorgang in diesem Falle ganz einfach durch

$$\underbrace{C_{16}H_4N_4O_{14}}_{\text{Alloxantin}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{16}N_6H_8O_{12}}_{\text{Murexid}} + 2HO$$

Ehe ich nun versuchen will auch die Hauptzersetzungen des Murexids durch Gleichungen deutlich zu machen, will ich die Constitution des Murexids näher bestimmen. *Das Murexid ist nicht wie man bisher glaubte ein neutrales, sondern ist ein saures Salz.* Unter dieser Voraussetzung nämlich, erklären sich die scheinbaren Anomalien des Ammoniaksalzes, sehr leicht, denn das Murexid enthält hiernach ebenfalls noch 1 Atom basisches Wasser, welches es aber beim Erhitzen nicht ohne Zersetzung verliert. Beim Kalisalz hat aber Fritzsche dieses Wasseratom durch Erhitzen auf 300° ausgetrieben. Es sind demgemäss auch die daraus auf die gewöhnliche Art dargestellten purpursauren Salze nicht neutrale, sondern saure. Die erhaltenen basischen Salze erweisen sich demnach als neutrale. Schon Prout bemerkt, dass die von ihm

analysirten Salze auf 1 Atom Basis 2 Atome Säure zu enthalten scheinen.

Mit der Annahme eines sauren Ammoniaksalzes stimmt auch die Erfahrung überein, nach der man bei der Bereitung des Murexids einen Ueberschuss an Ammoniak sorgfältig zu vermeiden hat, indem dadurch das gebildete Murexid sehr leicht zerstört wird.

Die Zersetzung des Murexids durch verdünnte Säuren erklären Liebig und Wöhler folgendermassen:

$$\underbrace{2C_{12}N_5H_6O_8}_{\text{Murexid}} + 11HO = \underbrace{C_8N_2H_4O_{10}}_{\text{Alloxan}} + \underbrace{C_8N_2H_5O_{10}}_{\text{Alloxantin}}$$
$$+ \underbrace{C_6N_2H_4O_5}_{\text{Murexan}} + \underbrace{C_2N_2H_4O_2}_{\text{Harnstoff}} + 2NH_3$$

Gmelin unterwarf diese Formel einer Prüfung und fand, dass sie zwar die Zersetzung veranschaulicht mit den Thatsachen aber keineswegs im Einklang steht. Liebig und Wöhler suchten nämlich das wahre Atomgewicht des Murexids aus der Menge Murexan zu berechnen, welche Ersteres beim Zersetzen durch Säuren liefert. Sie erhielten von 100 Theilen Murexid ein Mal 30 Theile und das andere Mal 46 Theile Murexan. Bei dieser grossen Differenz nahmen sie an, das Murexan entstehe erst beim Zusammenbringen des Murexids mit einem Alkali oder einer Säure, wobei dann die Concentration desselben, die Verdünnung, Temperatur der Flüssigkeit einen Einfluss auf die Menge des abgeschiedenen Murexans sein müsse. Nach ihrer Gleichung hätten sie aber höchstens 25,5 Theile Mu-

rexan erhalten dürfen. Dieses veranlasste Gmelin für das Murexan die Formel $C_{16}N_5H_7O_{12}$ anzunehmen, eine Formel die in der Mitte steht zwischen den abweichenden Analysen von Kodweiss einerseits und Liebig und Wöhler andererseits. Er erklärte hiernach die Zersetzung des Murexids durch

$$\underbrace{2C_{16}N_6H_8O_{12}}_{\text{Murexid}} + 4HO = \underbrace{C_{16}N_5H_7O_{12}}_{\text{Murexan}} + \underbrace{2C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + 3NH_3$$

Nach dieser Gleichung würden 100 Theile Murexid 47,4 Theile Murexan liefern. Es fehlen aber darin Alloxantin und Harnstoff von denen Gmelin annimmt, dass sie durch Einwirkung der heissen Säure auf Alloxan entstanden sein könnten.

Aus den weiter unten angegebenen Gründen betrachte ich das Murexan als identisch mit dem Uramil und unter dieser Voraussetzung ergiebt sich für die Zersetzung des Murexids durch Säuren folgende sehr einfache Formel:

$$\underbrace{C_{16}N_6H_8O_{12}}_{\text{Murexid}} + 2HO = \underbrace{C_8N_2H_2O_8}_{\text{Alloxan}} + \underbrace{C_8N_3H_5O_6}_{\text{Uramil}} + NH_3$$

d. h. *die Purpursäure zerlegt sich im Momente des Freiwerdens gerade auf in Uramil und Alloxan.* Auch diese Gleichung stimmt mit den Resultaten sehr gut überein, da nach derselben 100 Theile Murexid, 47 Theile Uramil liefern. Es fehlen hierin zwar Alloxantin und Harnstoff, doch lässt sich deren Entstehen sehr gut durch eine weitergehende Zersetzung erklären, zumal wenn

man bedenkt, wie leicht die Producte sich weiter zersetzen und überdies Liebig und Wöhler zeigten, dass z. B. die Menge des Alloxantins eine meistens nur sehr geringe war.

Dieses erklärt auch die Zersetzung des Murexids durch Kali, indem dabei unter Ammoniakentwickelung Uramil (Murexan) und alloxansaures Kali entsteht.

Eine interessante Zersetzung ist die durch Schwefelwasserstoff. Liebig und Wöhler bemerkten, dass dabei Murexan niedergeschlagen werde und die farblose Flüssigkeit werde dann durch Barytwasser *unter Ammoniakentwickelung* tief violett gefärbt. Hierbei wäre also das frei gewordene Alloxan in Alloxantin übergeführt. Wie schon Seite 22 bemerkt worden, hat Liebig diese Zersetzung gegen die Ansicht hervorgehoben, das Murexid wäre ein Ammoniaksalz, indem sich unter den Zersetzungsproducten kein Schwefelammonium nachweisen liess. Dieses ist aber auch gar nicht nöthig, indem das zuerst gebildete Schwefelammonium auf das Alloxan eingewirkt und daraus z. B. dialursaures Ammoniak erzeugt haben kann. Immerhin befindet sich aber in der Flüssigkeit Ammoniak, wie dieses schon Liebig und Wöhler bemerkt haben, Gmelin giebt die Formel:

$$2C_{16}N_6H_8O_{12} + 2HS + 2HO = \underbrace{C_{16}N_5H_7O_{12}}_{\text{Murexan}} + \underbrace{C_{16}N_4H_4O_{14}}_{\text{Alloxantn}} + 3NH_3 + 2S$$

bemerkt aber, dass die Flüssigkeit kein freies Ammoniak enthalte, sondern Lackmus schwach röthe.

Von unserer obigen Gleichung ausgehend, ergiebt sich, dass die ausser Uramil neben Alloxan entstehenden Zersetzungsproducte von einer weitergehenden Zersetzung des Letzteren herrühren. Ich habe den Versuch mehrmals wiederholt und auch gefunden, dass die Flüssigkeit nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff zwar sauer reagire aber nicht stärker als es jede schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit thut. Nach dem Verdunsten des Schwefelwasserstoffes an der Luft reagirte sie aber nicht mehr sauer, wurde sie dann nach dem Abfiltriren des Uramils mit Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt und dann etwas eingedampft, so gab sich beim Uebergiessen mit Kalilauge immer der Ammoniakgeruch zu erkennen.

In einem dieser Versuche bestimmte ich auch die durch Zersetzung des Murexids mit Schwefelwasserstoff erhaltene Menge des Uramil. Von 0,286 Grm. angewandten Murexids erhielt ich 0,105 Grm. Uramil, was in Procenten ausgedrückt: 36,7% Uramil entsprechen würde. Wie man sieht, entspricht dieses ebenfalls der obigen Gleichung, die Zahl steht in der Mitte zwischen den von Liebig und Wöhler erhaltenen Zahlen. Es liegt also nichts in diesem Versuche, was gegen die Salznatur des Murexids sprechen könnte, derselbe beweist höchstens, dass die Purpursäure eine sehr schwache Säure ist.

Purpursaure Salze.

Die Purpursäure ist eine zweibasische Säure und bildet demgemäss saure und neutrale Salze. Die Natur des aus dem Murexid erhaltenen Kali - und Silbersalzes nöthigen zu der Annahme, dass Ersteres ein saures Ammoniaksalz ist. Wir haben oben gesehen, dass die Purpursäure im freien Zustande nicht bestehen könne, sondern im Momente des Freiwerdens unter Wasseraufnahme in Uramil und Alloxan zerfällt. Sie hat dadurch eine merkwürdige Aehnlichkeit mit der Thionursäure, eine Aehnlichkeit auf die schon Liebig und Wöhler hingedeutet haben. In der That zersetzt sich auch die freie Thionursäure beim Kochen unter Wasseraufnahme in Uramil und Schwefelsäure. Aus dem übrigen Verhalten dieser Säure folgt aber, dass sie keine Schwefelsäure fertig gebildet enthält, sondern schweflige Säure und erst durch Wasseraufnahme diese zu Schwefelsäure oxydirt. Aehnlich scheint nun bei der Purpursäure wahrscheinlich Alloxantin und nicht Alloxan gebunden zu sein. Letzteres entsteht erst, indem die Purpursäure im Momente des Freiwerdens Wasser aufnimmt und dann das Alloxantin zu Alloxan oxydirt.

Die Bibasicität der Purpursäure liesse sich z. B. durch Doppelsalze nachweisen. Die Darstellung derselben ist aber immer mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Im Allgemeinen scheinen sie löslicher zu sein als die gewöhnlichen sauren, versucht man daher die

Lösung eines solchen Salzes über freiem Feuer einzudampfen, so scheidet sich meistens das schwerlösliche saure Salz aus. So löst sich z. B. das purpursaure Kali ziemlich leicht im Ammoniak, ebenso das Natronsalz, aber man kann nicht eine solche Lösung ohne Zersetzung eindampfen. Vielleicht gelingt die Darstellung eines Doppelsalzes mit Bittererde noch am leichtesten. Ich habe nämlich gefunden, dass sich frisch gefälltes Magnesiahydrat mit grosser Leichtigkeit und ohne besonders bemerkbare Ammoniakentwickelung in einer wässrigen Murexidlösung auflöst. Durch Verdunsten im luftleeren Raum liesse sich vielleicht dann aus dieser Lösung ein Ammoniak-Magnesiadoppelsalz gewinnen. Eine solche Lösung, die ich längere Zeit im Exsiccator hatte stehen lassen, hatte sich aber durch die Länge der Zeit zersetzt.

Die Formel der Purpursäure ist $C_{16}N_5H_5O_{12}$ oder $C_{16}N_5H_3O_{10}.2HO$ und demgemäss die allgemeine Formel der sauren Salze derselben: $C_{16}N_5H_3RO_{11}.HO$ und die der neutralen $C_{16}N_5H_3R_2O_{12}$.

Purpursaures Kali.

Das *saure Salz:* $C_{16}N_5H_4KO_{12}$ ist schon von Prout dargestellt worden, indem er eine Lösung von doppeltkohlensaurem Kali in eine kochendheisse Lösung des Murexids in Wasser goss. Er erhielt dadurch einen bei langsamem Absetzen krystallinischen Niederschlag von dunkelbraunrother Farbe, der im Aeussern dem Am-

moniaksalze glich nur viel löslicher zu sein schien. Fritzsche stellte es dar, indem er eine concentrirte Murexidlösung mit überschüssigem Salpeter fällte und den Niederschlag noch einige Zeit mit der Salpeterlösung kochte, um alles Ammoniaksalz in Kalisalz zu verwandeln. Er erhielt dadurch ein braunrothes, mikroscopische Krystalle bildendes Pulver, für dessen Zusammensetzung er bei 100° die Formel fand: $C_{16} N_5 H_5 KO_{12}$. Aber beim Erhitzen auf 300° hatte das Salz 3,04 Procente Wasser verloren, entsprechend einem Atome, so dass sich für das bei 300° getrocknete Salz ergab: $C_{16} N_5 H_4 KO_{11}$. Seine Analyse hatte ergeben:

	berechnet	gefunden bei 300°
KO	15,73	15,48
C_{16}	32,63	31,22
N_5	23,62	24,05
H_4	1,33	1,33
O_{10}	26,99	27,92
	100,00	100,00

Das zu meinen Analysen dienende Salz hatte ich mir nach der Fritzsche'schen Vorschrift dargestellt. In seinen Eigenschaften stimmte es mit den oben angegebenen überein. Es hat sehr viel Aehnlichkeit mit dem Murexid, so dass ein blosser Anblick desselben schon genügen könnte, um die Frage über die Constitution des Murexids zu entscheiden. Es ist offenbar, wie schon aus seiner Darstellung erhellt, viel unlöslicher wie das Ammoniaksalz. Die Bestimmung des

Kohlen- und Wasserstoffes geschah durch Verbrennen mit chromsauren Bleioxyd.

0,1793 Grm. lieferten 0,0244 HO und 0,209 Grm. CO_2. Die Stickstoffbestimmung geschah durch Glühen mit Natronkalk, indem der Substanz etwas Zucker zugemischt wurde. Das entwickelte Ammoniak wurde aber in Oxalsäure aufgefangen und durch Titriren mit Natronlauge bestimmt.

1CC Oxalsäurelösung enthielt 0,062766 $\overline{OX}$ + 3HO 0,1533 Grm. Substanz sättigten 2,55CC. entsprechend 0,03554 Stickstoff.

Die Bestimmung des Kaligehaltes unterliess ich, indem ich zum Bestimmen des Basengehaltes das Natronsalz anwendete.

Es ergiebt sich demnach für das bei 110° getrocknete Salz

		berechnet	gefunden
C_{16}	96	31,46	31,89
N_5	70	22,93	23,18
H_4	4	1,31	1,51
K	39,2	12,84	—
O_{12}	96	31,46	—
	305,2	100,00	

Dieses Salz ist aber ein saures und verliert beim Erhitzen auf 300° sein eines Atom basisches Wasser, entsprechend 2,95%. Fritzsche fand dabei den Gewichtsverlust zu 3,04%, also sehr nahe übereinstimmend mit der Formel.

Dieses Salz scheint auch Liebig und Wöhler

bekannt gewesen zu sein. Sie bemerkten nämlich [1]), dass wenn Uramil in verdünnter heisser Kalilauge gelöst werde, man unter etwas Ammoniakentwicklung eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalte, die schneller noch wie Indigküpe Sauerstoff aus der Luft anziehe und sich tief purpurn, beinahe violett färbe. Nach einiger Zeit finden sich darin goldgrünglänzende Prismen, die dem Murexid ausnehmend ähnlich, nur härter sind und beim Glühen einen alkalischen Rückstand hinterlassen. Sie betrachteten dieses als den einzigen Beweis für die Meinung, dass das Murexid ein Ammoniaksalz sein könnte, indem Letzteres sonst nur mit den Amiden vergleichbar wäre.

Das *neutrale purpursaure Kali* scheint sehr löslich zu sein. Fritzsche erhielt, als er Murexid in Kalilauge löste, auf Zusatz von Weingeist eine blaue, dicke Flüssigkeit, die er nicht zum Krystallisiren bringen konnte.

Purpursaures Natron.

Das *saure purpursaure Natron* ist schon von Prout dargestellt worden, indem er eine Lösung des purpursauren Ammoniaks mit doppelt-kohlensaurem Natron, also ähnlich wie das Kalisalz darstellte. Er erhielt ein dunkel ziegelrothes, schwer lösliches Salz. Ich stellte es mir durch Kochen einer Murexidlösung mit salpe-

1) a. g. O. pag. 337.

tersaurem Natron dar, und erhielt so ein dem Murexid ähnliches, nur rotheres Salz.

0,207 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten geglüht und dann in schwefelsaures Natron verwandelt 0,053 $NaO . SO_3$ entsprechend 8,29 Procent Natrium, daher

		berechnet	gefunden
C_{16}	96	33,22	—
H_4	4	1,38	—
N_5	70	24,22	—
Na	23	7,96	8,29
O_{12}	96	33,22	—
	289	100,00	

Purpursaurer Baryt.

Der *saure purpursaure Baryt* ist von Prout dargestellt worden, indem dieser in eine kochende Lösung des purpursauren Ammoniaks eine Lösung von essigsaurem Baryt goss, wodurch er einen dunkelgrünen, in Wasser sehr wenig, aber mit Purpurfarbe löslichen Niederschlag erhielt. Kodweiss benutzte es, um daraus das Atomgewicht der Purpursäure zu bestimmen (s. S. 16. Fritzsche analysirte es und fand für das bei 100° getrocknete Salz:

	berechnet	gefunden
BaO	22,045	21,96
C_{16}	28,180	27,98
H_6	1,725	1,717
N_5	20,100	—
O_{12}	27,650	—
	100,00	

Das Salz hatte überdies, nachdem es an der Luft getrocknet war, beim Erhitzen auf 100° 9,62 Procente Wasser verloren, so dass das Salz bei gewöhnlicher Temperatur zusammengesetzt erschien aus

$$BaO . C_{16} N_5 H_4 O_{10} . 2HO + 4aq.$$

Gmelin [1]) bestreitet das Vorhandensein von 2 Atomen Wasser in dem bei 100° getrockneten Salz, nach der Formel $C_{16} N_5 H_4 BaO_{12}$ kann es dann aber auch nur 1 Atom Wasser enthalten. Ich bestimmte den Barytgehalt in dem mittelst Chlorbarium erhaltenen Salze. 0,1007 Grm. lieferten 0,0308 Grm. $BaO . CO_2$, es ergiebt sich demnach bei 100° getrocknet

		berechnet	gefunden
C_{16}	96	28,70	
N_5	70	20,92	
H_4	4	1,20	
Ba	68,5	20,48	21,27
O_{12}	96	28,70	
	334,5	100,00	

Das *neutrale* (nach Fritzsche *basische*) Salz, hat Letzterer durch Zusammenreiben des sauren mit Barytwasser erhalten. Es bildet so violette Flocken, die dem durch Barytwasser im Alloxantinlösungen bewirkten Niederschlage sehr ähnlich erscheinen.

Versetzt man eine Murexidlösung mit überschüssigem Barytwasser, so erhält man einen violetten Niederschlag und die Flüssigkeit wird beinahe farblos. Dieser Niederschlag zersetzt sich aber fortwährend und

1) s. Handbuch V. pag. 329.

die Flüssigkeit färbt sich wieder röthlich. Eine Portion des zuerst niederfallenden Niederschlages wurde rasch abfiltrirt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet. 0,3448 Grm. desselben lieferten 0,2431 Grm. $BaO\,CO_2$ entsprechend 54,76% Baryt, während die Formel des neutralen purpursauren Baryts: 38,06% Baryt erfordert. Das Salz war also ein sehr basisches und bei seiner Zersetzung entsteht daher wahrscheinlich das neutrale, indem der Ueberschuss des Baryts an der Luft in kohlensauren Baryt verwandelt wird.

Purpursaurer Kalk.

Prout stellte ihn auf ähnliche Weise wie das Barytsalz dar, nämlich aus dem purpursauren Ammoniak mit Chlorcalium. Er erhielt dann ein grünbraunrothes Pulver, das der Schale eines Seekrebses sehr ähnlich schien. Es war in heissem Wasser leichter als in kaltem löslich, und die Lösung war dann prächtig purpurroth.

Als ich eine Chlorcalciumlösung in eine kochendheisse Lösung des Murexids goss, änderte sich die purpurrothe Farbe dieser in eine gelbrothe um und ich erhielt einen dunkelgrün krystallinischen Niederschlag.

0,225 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,097 $CaO\,SO_3$ entsprechend 17,78% CaO. Es scheint also als ob dieser Niederschlag das neutrale Salz war, denn dieses erforderte 18,36% Kalk, während das saure nur 9,79% Kalk enthält.

Purpursaures Silberoxyd.

Das *saure purpursaure Silberoxyd* stellt Prout durch Fällen des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Silberoxyd dar. Es war dunkel purpurroth und sehr wenig in Wasser löslich. Auch Vauquelin scheint dieses Salz gekannt zu haben, da er durch Auflösen von 1 Theil, Harnsäure in 2 Theilen Salpetersäure von 34° Beaume und 2 Theilen Wasser, beinahe völliges Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd ebenfalls ein dunkel purpurrothes Silbersalz erhielt.

Fritzsche stellte es dar, indem er eine nicht zu concentrirte Murexidlösung mit salpetersaurem Silberoxyd fällte. Die angewandte Silberlösung musste aber durch einige Tropfen Salpetersäure angesäuert werden, um die Fällung des basisch (neutralen) purpursauren Silberoxyds zu verhüten. Sein Salz setzte sich dann langsam und in Krystallen ab, die denen des Ammoniaksalzes ähnlich, nur weniger grün erschienen. Es verlor bei 100° 5,71% Wasser und bei 250° nichts mehr. Für das bei 130° getrocknete Salz ergab sich:

	berechnet	gefunden		berechnet	
AgO	30,74	30,73	AgO	116	31,01
C_{16}	25,89	25,75	C_{16}	96	25,67
N_5	18,75	19,02	N_5	70	18,72
H_5	1,32	1,31	H_4	4	1,07
O_{11}	23,30	23,19	O_{11}	88	23,53
	100,00	100,00		374	100,00

Fritzsche gab demnach für das Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur die Formel

$$C_{16}N_5H_4O.AgO.HO + 3aq.$$

Da Fritzsche genöthigt ist, in dem bei 130° getrockneten Salz noch 1 Atom Wasser anzunehmen, er sein Salz überdies durch Fällen mit einer *angesäuerten* Silberlösung darstellte, so halte ich die Annahme für völlig begründet, dass sein neutrales Salz eigentlich ein saures war, demnach auch alle ähnlich zusammengesetzten (also auch das Murexid) als saure Salze zu betrachten sind. Für die Formel des obigen, bei 130° getrockneten sauren purpursauren Silberoxyds ergiebt sich dann $C_{16}N_5H_4AgO_{12}$ und Fritzsche's Analyse stimmt auch sehr gut mit dieser Zusammensetzung überein, wie man aus der beigefügten Zusammenstellung ersehen kann.

Das *neutrale purpursaure Silberoxyd* erhielt ich zufällig, als ich eine kalt gesättigte Murexidlösung mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd versetzte. Fritzsche bemerkt, dass, wenn man concentrirte Murexidlösungen anwendet, durch das salpetersaure Silberoxyd etwas Ammoniaksalz mit niedergeschlagen werde, und man dann ein hellpurpurrothes, feines Pulver erhalte. Auch Kodweiss' Niederschläge durch salpetersaures Silberoxyd waren ammoniakhaltig. Mein Salz schied sich erst nach einigen Minuten ab und bildete ein feines braunrothes Pulver.

0,1918 Grm. bei 135° getrocknet, lieferten 0,114 Chlorsilber, entsprechend 44,73% Ag während die For-

mel $C_{16}N_5H_3Ag_2O_{12}$ — 44,91% Silber erfordert. Wahrscheinlich ist also dieses Salz schwerer löslich als das saure und fiel deshalb aus der Lösung nieder.

Ein *basisch purpursaures Silberoxyd* hat Fritzsche dargestellt, indem er eine Murexidlösung mit einer Silberlösung fällte, welche mit Ammoniak versetzt war. Er erhielt dann violette dicke Flocken, welche nach dem Auswaschen zu einer bröcklichen Masse von glänzendem Bruche zusammentrockneten. Es zersetzte sich bei 200° plötzlich durch und durch unter Sublimation eines weissen Körpers. Eine Analyse konnte er aus Mangel an Material nicht anstellen.

Als ich eine Murexidlösung mit Ammoniakhaltigem salpetersaurem Silberoxyd versetzte, färbte sie sich tief violett, wurde aber nach einiger Zeit farblos, indem sich ein dunkelvioletter Niederschlag abgesetzt hatte.

0,5660 Grm. desselben, hinterliessen nach dem Glühen 0,5700 Grm. Silber, entsprechend 70,32%. Dieses ist daher ein sehr basisches Salz, denn das neutrale purpursaure Silberoxyd $C_{16}N_5H_3Ag_2O_{12}$ erfordert blos 44,91% Silber. Die Formel

$$C_{16}N_5H_3Ag_2O_{12} + 4AgO$$

erfordert 68,55% Silber. Das Salz schien auch ammoniakfrei zu sein.

Purpursaures Bleioxyd.

Prout erhielt auf Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd zu einer purpursauren Ammoniaklösung ein ro-

senrothes Gemisch, aber keinen Niederschlag. Kodweiss erhielt durch essigsaures Bleioxyd einen hellpurpurrothen, aber ammoniakhaltigen Niederschlag. Fritzsche erhielt durch Vermischen von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit einer concentrirten Murexidlösung eine hellrothe Flüssigkeit, in der sich gar kein oder nur ein geringer flockiger Niederschlag zeigte. Wurde davon abfiltrirt, so setzte sich nach einiger Zeit an den Wänden des Gefässes eine lockere, voluminöse, hellpurpurfarbene Substanz ab, die unter dem Mikroscop halb krystallinisch und halb flockig erschien, und beim Auswaschen mit Wasser sich nicht merklich darin auflöste. Eine vorläufige Analyse der bei 100° getrockneten Substanz hatte ergeben: 48,0% PbO 17,5% C und 1,34% H. Sie enthielt aber noch Essigsäure und entwickelte, wenn sie einige Zeit an der Luft gelegen hatte, mit Säuren Kohlensäure. Sie war also ein basisches Salz. Durch Reiben mit einigen Tropfen Salpetersäure, nahm sie eine dunkle Purpurfarbe an und wurde körnig-krystallinisch, ging also wahrscheinlich in das saure oder neutrale Salz über. Aus der Mutterlauge des basischen Salzes erhielt Fritzsche auf Ammoniakzusatz einen voluminösen, flockigen Niederschlag, welcher ein noch basischeres Salz war, indem er 75% Bleioxyd enthielt, sehr viel Kohlensäure anzog und ebenfalls Essigsäure zu enthalten schien.

Da die bisher dargestellten Bleisalze immer basisch waren, so versuchte ich durch Versetzen einer

Murexidlösung mit angesäuertem essigsaurem Bleioxyd ein reineres saures purpursaures Bleioxyd zu erhalten. Durch Eingiessen einer solchen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung des essigsauren Bleioxyds in eine Murexidlösung, änderte sich die Farbe der Flüssigkeit in eine rothe um, und es setzten sich nach einiger Zeit büschelförmig vereinigte rothe Krystalle ab. Unter dem Mikroscop betrachtet erwiesen sie sich aber als keineswegs gänzlich homogen, sondern liessen deutlich auch noch andere Krystalle darin erkennen. 0,3630 Grm. des getrockneten Niederschlages hinterliessen nach dem Glühen 0,1320 Grm. Bleioxyd, entsprechend 36,36% Bleioxyd. Dieses Salz enthielt daher schon mehr reines saures purpursaures Bleioxyd, denn die Formel des Letzteren erfordert 30,27% Bleioxyd, und die vorhin erwähnten Bleisalze zeigen alle einen höheren Bleioxydgehalt an. Vielleicht lässt sich also auf diesem Wege das saure purpursaure Bleioxyd rein darstellen.

Nachdem durch die vorhergehenden Untersuchungen die Existenz der Purpursäure, durch die Analyse einiger ihrer Salze, ausser Zweifel gestellt war, glaubte ich das Studium der übrigen Salze derselben weniger ausdehnen zu müssen, und beschränkte mich daher blos auf das qualitative Studium derselben. Ich fand hierbei im Allgemeinen die Angaben Prouts bestätigt.

Das *purpursaure Quecksilberoxyd* entsteht durch Fällen einer Murexidlösung mit Sublimat, und bildet einen blassrothen Niederschlag.

Das *purpursaure Quecksilberoxydul* erhält man durch Fällen einer Murexidlösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, es entsteht sogleich ein violetter Niederschlag, der ganz unlöslich in Wasser ist. Auf die Bildung dieses Niederschlages scheint das Fixiren des Murexids in der Zeugdruckerei zu bestehen. Man wendet dort nämlich eine Sublimatlösung an, mit welcher man das mit Murexid gefärbte Zeug tränkt. Es wird Letzteres aber hierauf in ein Bad von Oxalsäure und essigsaurem Natron getaucht und erhält dadurch einen violetten Ton. Offenbar entsteht hierbei purpursaures Quecksilberoxydul, denn wenn man eine Murexidlösung mit Sublimat, Oxalsäure und essigsaurem Natron versetzt, so entsteht nach einiger Zeit derselbe violette Niederschlag, wie er unmittelbar in einer Murexidlösung durch salpetersaures Quecksilberoxydul hervorgebracht werden kann.

Chlorstrontium bewirkt in einer Murexidlösung einen braunrothen Niederschlag. *Schwefelsaures Zinkoxyd* wandelte die Farbe derselben in eine gelbliche um, ähnlich wie eine Lösung des chromsauren Kali's und erzeugt dann einen schönen gelben Niederschlag. Schon Prout vermuthete, dass einige Salze, wie z. B. das Kalksalz in der Malerei und Färberei, Anwendung finden könnten. *Platinchlorid* ändert die Lösung des Murexids in eine gelbe um, ohne darin einen Niederschlag zu erzeugen. Auch Prout bemerkt, dass Platinchlorid die Farbe einer Murexidlösung in eine gelblich, scharlachrothe umwandle, ohne aber

darin einen Niederschlag zu erzeugen. Irrthümlicherweise hat jedoch Gmelin [1]) angegeben, Prout hätte einen scharlachrothen Niederschlag erhalten. Derselbe Fehler findet sich auch im Handwörterbuchs [2]). Ein Aehnliches gilt auch vom *Chlorgold*, von welchem Prout behauptet, dass es eine Lösung des purpursauren Ammoniaks gelblich färbe, ohne aber einen Niederschlag zu erzeugen, so dass er vermuthet, dass das purpursaure Goldoxyd sehr löslich sei.

Ueberblickt man die gewonnenen Resultate, so erscheint die Frage über die Zusammensetzung und Constitution des Murexids als eine abgeschlossene, und es bleibt nur übrig die Seite 22 genannten Einwürfe zu widerlegen, die übrigens schon im Laufe der Untersuchung grösstentheils eine Widerlegung gefunden haben. Dass die Zersetzung des Murexids durch Schwefelwasserstoff nicht gegen seine Salznatur spricht, haben wir schon Seite 39 gesehen. Dass aus einem wasserfreien Ammoniaksalz, ein wasserhaltiges Silbersalz entsteht, hat darin seine Erklärung gefunden, dass das Murexid selbst ein saures Ammoniaksalz ist und daher noch ein Atom basisches Wasser enthält, welches sich dann natürlich in dem daraus auf gewöhnliche Weise dargestellten Silbersalze wiederfindet. Es bleibt also nur noch seine merkwürdige Bildung aus einem ammoniakfreien Körper, dem Uramil, mit

---

1) s. d. Handbuch. V. pag. 332.

2) s. Handwörterbuch.

Quecksilberoxyd, also ohne Zuthun von Ammoniak, als gegen die Salznatur sprechend, übrig. Doch ist erstens das Uramil ein Amid und daher keineswegs so ammoniakfrei, und zweitens kommt dabei eine energische Oxydation mit ins Spiel, so dass dieser Versuch gar nicht als dagegen sprechend angeführt werden kann.

Jetzt schon eine rationelle Formelle für die Constitution der Purpursäure aufzustellen, halte ich für fruchtlos um so mehr, da die innere Constitution der nähern Zersetzungsproducte derselben, des Alloxans und Uramils, durchaus noch keine völlig aufgeklärte ist.

Was nun den Namen *Murexid* anbetrifft, so ist derselbe eigentlich für den damit bezeichneten Körper nicht mehr passend, insofern die Endsylbe dieses Namens die Verwandtschaft des Körpers mit den Amiden andeuten sollte. Immerhin mag er sich erhalten, da er kürzer ist als saures purpursaures Ammoniak und überdiess an die Purpurfarbe des Körpers erinnert.

Ueber das Murexan.

Schon Seite 37 habe ich angegeben, dass ich das Murexan als identisch mit dem Uramil betrachte, ich will nun hier meine Gründe dafür auseinandersetzen.

Liebig und Wöhler bemerkten [1]) schon, dass frischgefälltes Murexan eine grosse Aehnlichkeit mit

1) a. g. O. pag. 327.

dem Uramil besässe, sich aber davon völlig, sowohl durch sein Verhalten, wie auch durch seine Zusammensetzung, unterscheide. Wie man sich erinnert, ist das Murexan die Purpursäure von Prout. Dieser, so wie Kodweiss, hatten die Zusammensetzung gefunden:

Prout		Kodweiss			Liebig u. Wöhler (Murexan)		
			berechn.	gef. bei 100°		berechn.	gef.
C_2	27,27	C_8	36,73	36,58	C_6	33,33	33,32
N	31,82	N_6	28,57	28,45	N_2	25,93	25,72
H_2	4,55	H_6	2,04	2,22	H_4	3,70	3,72
O_2	36,36	O_{12}	32,66	32,75	O_5	37,04	37,24
	100,00		100,00	100,00		100,00	100,00

Es ist auch schon Seite 23 und 37 mitgetheilt worden, dass Gmelin bei der grossen Verschiedenheit der Analysen, die wahrscheinlich in dem verschiedenen Grade der Reinheit und Trockenheit ihren Grund hatte, und überdiess zur Erklärung der Zersetzung des Murexids die Formel $C_{16}N_5H_7O_{12}$ aufgestellt hatte. Darnach berechnet sich die Zusammensetzung des Murexans zu

C_{16}	35,69
N_5	26,02
H_7	2,60
O_{12}	35,69
	100,00

Nach dieser Formel liesse sich dann das Murexan betrachten als eine gepaarte Verbindung von Uramil und Dialursäure, denn

$$C_{16}N_5H_7O_{12} + 2HO = \underbrace{C_8N_5H_5O_6}_{\text{Uramil}} + \underbrace{C_8N_2H_4O_8}_{\text{Dialursäure}}$$

Nun hat aber das Murexan trotzdem eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit dem Uramil und zwar nicht nur in seinem Aeussern, sondern auch in seinem Verhalten zu Reagentien: in Wasser und verdünnten Säuren, sind beide unlöslich, sie lösen sich aber in Ammoniak und die anfangs farblose Lösung färbt sich mit der Zeit an der Luft unter Sauerstoffabsorption tief purpurn und bildet Murexid. Beide lösen sich leicht und ohne Gasentwickelung in concentrirter Schwefelsäure und werden daraus durch Wasser gefällt, sie lösen sich beide in Kalilauge und werden daraus durch verdünnte Säuren gefällt. In concentrirter Salpetersäure sind beide unter Aufbrausen löslich. Rechnet man dazu noch die ausserordentliche Aehnlichkeit beider Körper im Aeussern, so kann man sich kaum der Vermuthung erwehren, beide Körper seien identisch. Gerhardt [1]) hat sie deshalb auch unter den gemeinschaftlichen Namen: „Dialuramid“ zusammengefasst. Vergleicht man Liebig und Wöhler's Analysen des Uramils und Murexans

	Uramil	Murexan
C	33,29	33,32
N	28,91	25,72
H	3,77	3,72
O	34,03	37,24
	100,00	100,00

1) s. dessen Traité etc. I pag. 517.

so findet man, dass beide im Kohlen- und Wasserstoffgehalt völlig mit einander übereinstimmen und nur im Stickstoffgehalt findet sich eine bedeutende über 3% betragende Differenz. Wenn man bedenkt, dass Liebig und Wöhler in ihren Analysen des Murexids ganz constant eine gleiche Differenz hatten und diese nun hier bei mehreren Analysen des Murexans wiederkehrt, so wird man fast zu der Ansicht geführt, es wäre dieses ein constanter Fehler der von ihnen angewandten qualitativen Methode der Stickstoffbestimmung.

Um mir Gewissheit über den Stickstoffgehalt zu verschaffen, unternahm ich eine Stickstoffbestimmung durch Glühen mit Natron-Kalk, auf die gewöhnliche Weise. Das Murexan war durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt und bei 100° getrocknet worden.

0,4654 Grm. desselben, lieferten 2,1917 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 29,54% Stickstoff. Hieraus berechnet sich:

	Uramil	Murexan	
	berechn.	gefund.	Liebig u. Wöhler gefund.
C_8	33,56		33,32
N_3	29,38	29,54	25,72
H_5	3,50		3,72
O_6	33,56		37,24
	100,00		100,00

Aus diesem übereinstimmendem Resultate glaube ich nun die Annahme der Identität des Uramils und Murexans als gerechtfertigt ansehen zu können.

Gegen Liebig und Wöhler's Formel des Murexans könnte noch die unpaare Anzahl der Sauerstoffatome angeführt werden, so dass sie jedenfalls, wenn sie überhaupt richtig wäre, wenigstens verdoppelt werden müsste.

Zum Schluss will ich noch die gewonnenen Resultate zusammenstellen:

1. Das *Murexid* ist kein amidartiger Körper, sondern in der That purpursaures Ammoniak, jedoch nicht neutrales, sondern *saures purpursaures Ammoniak.*

2. Die aus dem Murexid durch doppelte Zersetzung mittelst neutraler Salzlösungen dargestellten purpursauren Salze sind demgemäss auch *saure* und nicht neutrale Salze, die dargestellten basischen erweisen sich aber als neutrale.

3. Die *Purpursäure* ist eine zweibasische Säure, ihre sauren Salze scheinen im Allgemeinen schwerer löslich zu sein als die neutralen.

4. Die *Purpursäure* kann nicht im freien Zustande bestehen, sondern zersetzt sich sogleich unter Wasseraufnahme in Uramil und Alloxan.

5. Das *Murexan* ist identisch mit dem Uramil.